

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002313415

PUBLICATION DATE : 25-10-02

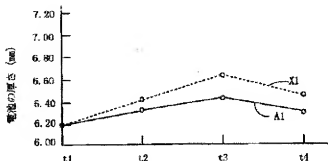
APPLICATION DATE : 11-04-01

APPLICATION NUMBER : 2001112645

APPLICANT : GS-MELCOTEC CO LTD;

INVENTOR : HIRAMURA YASUAKI;

INT.CL. : H01M 10/40

TITLE : NON-AQUEOUS ELECTROLYTE
SECONDARY BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous secondary battery with an excellent overcharging characteristics, a small swelling when left at a high temperature, and a high reliability.

SOLUTION: This non-aqueous electrolyte secondary battery comprises a positive electrode, a negative electrode, non-aqueous electrolyte, and a separator, and biphenyl and cyclohexyl benzene are added into the non-aqueous electrolyte. The amounts of biphenyl and cyclohexyl benzene into the non-aqueous electrolyte should desirably be 0.5 to 1.5 wt.% and 0.5 to 2.0 wt.%, respectively.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-313415

(P2002-313415A)

(43) 公開日 平成14年10月25日 (2002. 10. 25)

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

データベース (参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-112645(P2001-112645)

(22) 出願日 平成13年4月11日 (2001. 4. 11)

(71) 出願人 597176832

ジーエス・メルコテック株式会社

京都市南区吉祥院新田老ノ段町5番地

(72) 発明者 平村 泰章

京都府京都市南区吉祥院新田老ノ段町5番

地 ジーエス・メルコテック株式会社内

Fターム(参考) SH029 AJ07 AJ12 AK03 AL06 AL12

AM02 AM03 AM04 AM05 AM07

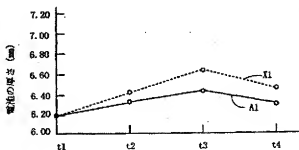
BJ02 BJ14 DJ08 HJ01

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題解決手段】 正極と負極と非水電解液とセパレータとを備え、非水電解液に、ビフェニルとシクロヘキシルベンゼンとが添加されている。非水電解液に対するビフェニル及びシクロヘキシルベンゼンの添加量は、それぞれ0.5～1.5重量%及び0.5～2.0重量%が好ましい。

【効果】 過充電特性が良く、しかも高温で放置した場合の膨れが小さい、信頼性の高い非水系二次電池が提供される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と負極と非水電解液とセパレータとを備える非水電解液二次電池において、前記非水電解液に、ビフェニルとシクロヘキシルベンゼンとが添加されていることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 前記非水電解液に対して、ビフェニル0.5～1.5重量%とシクロヘキシルベンゼン0.5～2.0重量%とが添加されている請求項1記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明は、正極と負極と非水電解液とセパレータとを備える非水電解液二次電池に係わり、詳しくは、過充電特性が良く、しかも高温で放置した場合の膨れが小さい、信頼性の高い非水電解液二次電池を提供することを目的とし、過充電特性を改善するために非水電解液に添加する添加剤の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 リチウムイオン電池等の非水電解液二次電池を、長時間過充電すると、非水電解液及び活物質が分解して電池内圧及び電池温度が異常上昇し、電池が損傷する虞がある。

【0003】 このため、従来、上市されている非水電解液二次電池では、過充電時の電池内圧及び電池温度の異常上昇を防止するべく、電池内に保護回路を設けたり、非水電解液に添加剤を添加したりすることが行われている。

【0004】 非水電解液に添加する添加剤としては、ビフェニル（常温での分解電圧：約4.5V）がよく知られている。ビフェニルの添加により過充電時の電池内圧及び電池温度の異常上昇が防止される理由は次のとおりである。

【0005】 過充電時の電池電圧が4.5V付近になると、セパレータの表面でビフェニルの分解重合が始まり、セパレータの孔がビフェニルの分解重合により生成した重合体で次第に閉塞される。セパレータの孔が閉塞されるにつれて、分極が大きくなって内部抵抗が増大し、電池電圧が上昇する。そして、電池電圧が所定の電圧、例えば、1Cの電流で5Vの定電流定電圧充電（以下、この種の充電を「1C/5V・CCC充電」と如く記す）を行った場合においては5Vに達した時点で、電流が衰下して、電池内圧及び電池温度の異常上昇が防止される。また、ビフェニルの分解重合により生成した重合体によりセパレータの強度が増し、その結果、過充電時の発熱に伴うセパレータの破断や収縮が抑制されるので、内部短絡が起こりにくくなる。

【0006】 しかしながら、ビフェニルを単独添加した電池には、高温で放置した場合に、電池が膨れるという問題がある。温度上昇に伴う分解電圧の低下に因り高温で放置中にビフェニルが分解して、ガス（水素）が発生

するからである。

【0007】 本発明は、上記の問題を解決するべくなされたものであって、過充電特性が良く、しかも高温で放置した場合の膨れが小さい、信頼性の高い非水電解液二次電池を提供することを目的とする。なお、この明細書において、過充電特性が良いとは、過充電時に電池内圧及び電池温度が異常上昇しにくいことをいう。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するための本発明に係る非水電解液二次電池（以下、「本発明電池」と称す。）は、正極と負極と非水電解液とセパレータとを備え、前記非水電解液に、ビフェニルとシクロヘキシルベンゼンとが添加されている。

【0009】 本発明電池においては、非水電解液に、ビフェニルが単独添加されるのではなく、ビフェニル及びシクロヘキシルベンゼンの両者が添加される。過充電特性を改善するための添加剤として、両者を併用することにより、これらの総量と同量のビフェニルを単独使用した場合に比べて、高温で放置した場合の電池の膨れが小さくなる。シクロヘキシルベンゼンは、分解電圧（常温での分解電圧：約4.7V）がビフェニルのそれに比べて約200mV高く、分解しにくいことから、ビフェニルの一部をシクロヘキシルベンゼンで置き換えることにより、ガス発生量が減少するためと考えられる。尤も、シクロヘキシルベンゼンは、ビフェニルに比べて、分解電圧が高いので、例えば、1C/5V・CCC充電の如き低電圧での過充電では、分解重合しにくく、これを単独使用しても、信頼性の高い電池を得ることは困難である。

【0010】 ビフェニル及びシクロヘキシルベンゼンの添加量は、非水電解液に対して、それぞれ、0.5～1.5重量%及び0.5～2.0重量%が好ましく、1.0～1.5重量%及び1.0～2.0重量%がより好ましい。ビフェニルの添加量が0.5重量%未満の場合は、過充電特性が低下し、一方同添加量が1.5重量%を越えた場合は、高温で放置した場合の電池の膨れが大きくなる。シクロヘキシルベンゼンの添加量が0.5重量%未満の場合は、過充電特性が低下し、一方同添加量が2.0重量%を越えた場合は、高温で放置した場合の自己放電が著しくなる。

【0011】 本発明は、過充電特性を改善するための添加剤としてビフェニルを単独使用した場合に、高温で放置したときの電池の膨れが大きくなることに鑑み、電池の膨れを小さくするべく、ビフェニルとシクロヘキシルベンゼンとを併用した点に特徴がある。したがって、正極活物質、負極活物質、セパレータ、非水電解液などの電池を構成する他の部材については、非水電解液二次電池用として従来公知の種々の材料を使用することができる。

【0012】 正極活物質としては、式LiM₁O₂（式

中、 M^1 は1種又は2種以上の遷移金属¹で表されるリチウム・遷移金属複合酸化物、及び、式 $LiMn_2O_4$ で表されるリチウム・マンガニ複合酸化物(スピネル)が例示される。前者としては、式 LiM^2O_2 (式中、 M^2 はCo、Ni及びMnよりなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移金属¹)で表されるリチウム・遷移金属複合酸化物が、放電電圧が高いことから、好ましい。これらの正極活性物質は、一種単独を使用してもよく、必要に応じて、二種以上を併用してもよい。

【0013】負極活性物質としては、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な物質及び金属リチウムが例示される。リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な物質としては、コークス類、黒鉛類、ガラス状炭素類、難黒鉛化性炭素類、熱分解炭素類、炭素繊維等の炭素質材料；リチウム合金；及びポリアセンが例示される。なかでも、サイクル寿命が長い電池を得る上で、炭素質材料が好ましい。

【0014】セパレータとしては、微多孔性の、ポリエチレンフィルム及びポリアミドフィルムが例示される。

【0015】非水電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルイソプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、アープチロラクトン、2-メチルアープチロラクトン、アセチルアープチロラクトン、ア-バロラクトン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1,3-ジジオキサラン、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル及びプロピオン酸エチルが例示される。これらの有機溶媒は、一種単独を使用してもよく、必要に応じて、2種以上を併用してもよい。

【0016】非水電解液の溶質としては、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CF_2SO_3$ 、 $LiCF_3CF_2CF_2SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 及び $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ が例示される。これらの電解質塩は、一種単独を使用してもよく、必要に応じて、2種以上を併用してもよい。

【0017】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能なものである。

【0018】本発明電池及び比較電池を製作し、各電池の過充電特性及び高温で放置した場合の膨れを調べた。

【0019】(実施例1)

〔正極の作製〕正極活性物質としての $LiCoO_2$ 90重量部と、導電剤としてのアセチレンブラック5重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン5重量部とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤にN-メチル-2-ピロリドンに混合してスラリーを調製し、このスラリーを、集電体としての厚さ200 μ mのアルミニウム箔に均一に塗布し、乾燥し、ロールプレスにて圧縮成型して、帯状の正極を作製した。

【0020】〔負極の作製〕負極活性物質としての黒鉛90重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン10重量部とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤にN-メチル-2-ピロリドンに混合してスラリーを調製し、このスラリーを、集電体としての厚さ100 μ mの銅箔に均一に塗布し、乾燥し、ロールプレスにて圧縮成型して、帯状の負極を作製した。

【0021】〔非水電解液の調製〕エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に $LiPF_6$ を1モル/リットル溶かして非水電解液を調製した。次いで、この非水電解液に、ビフェニル及びシクロヘキシルベンゼンを、非水電解液に対して、それぞれ0.5重量%添加した。

【0022】〔非水電解液二次電池の作製〕上記の正極、負極及び非水電解液を使用し、電池容量700mAh、電池寸法47mm \times 30mm \times 6.2mmの角型の非水電解液二次電池A1(本発明電池)を作製した。

【0023】図1は、非水電解液二次電池A1の断面図であり、図示の非水電解液二次電池A1は、正極1、負極2、セパレータ3、有底角筒型の電池缶(負極缶)4、電池蓋5、安全弁6、正極端子7、正極リード8、絶縁パッキング9などからなる。正極1と負極2とは、これらの間にセパレータ3を介在させた状態で扁平巻状に巻回されて過巻電極体10を形成し、電池缶4内に挿入されている。電池缶4の上端開口部は、中央に貫通孔を有する電池蓋5とレーザー溶接されて、閉塞されている。電池蓋5には、作動圧約2Mpaの安全弁6が装着されており、電池蓋5の貫通孔には、絶縁パッキング9が嵌め込まれており、絶縁パッキング9には、正極端子7が取り付けられている。電池缶4の側壁には、注液口4aが設けられており、注液口4aより非水電解液を電池缶4内に注液後、注液口4aを封口することにより、非水電解液二次電池A1の密閉化がなされている。正極1は、正極リード8を介して、正極端子7に、また負極2は、その最外周の外側の面を電池缶4の底部内壁とレーザー溶接することにより、負極端子4bに、それぞれ電気的に接続されて、充放電可能な構造となっている。なお、非水電解液二次電池A1及び以下で作製した電池は、いずれも、非水電解液に添加した添加剤の効果を調べるために作製した試作電池であるので、過充電時の電池内圧、電池電圧及び電池温度の異常上昇を防止するための保護回路は有していない。

【0024】(実施例2) 非水電解液に対するビフェニル及びシクロヘキシルベンゼンの添加量を、それぞれ0.5重量%及び1.0重量%としたこと以外は実施例1と同様にして、非水電解液二次電池A2(本発明電池)を作製した。

【0025】(実施例3) 非水電解液に対するビフェニル及びシクロヘキシルベンゼンの添加量を、それぞれ1.0重量%及び0.5重量%としたこと以外は実施例1と同様にして、非水電解液二次電池A3(本発明電池)を作製した。

【0026】(実施例4) 非水電解液に対するビフェニル及びシクロヘキシルベンゼンの添加量を、それぞれ1.0重量%としたこと以外は実施例1と同様にして、非水電解液二次電池A4(本発明電池)を作製した。

【0027】(実施例5) 非水電解液に対するビフェニル及びシクロヘキシルベンゼンの添加量を、それぞれ1.0重量%及び2.0重量%としたこと以外は実施例1と同様にして、非水電解液二次電池A5(本発明電池)を作製した。

【0028】(実施例6) 非水電解液に対するビフェニル及びシクロヘキシルベンゼンの添加量を、それぞれ1.5重量%及び1.0重量%としたこと以外は実施例1と同様にして、非水電解液二次電池A6(本発明電池)を作製した。

【0029】(実施例7) 非水電解液に対するビフェニル及びシクロヘキシルベンゼンの添加量を、それぞれ1.5重量%としたこと以外は実施例1と同様にして、非水電解液二次電池A7(本発明電池)を作製した。

【0030】(実施例8) 非水電解液に対するビフェニル及びシクロヘキシルベンゼンの添加量を、それぞれ1.5重量%及び2.0重量%としたこと以外は実施例1と同様にして、非水電解液二次電池A8(本発明電池)

池)を作製した。

【0031】(比較例1) 非水電解液に対してビフェニル1重量%を単独添加したこと以外は実施例1と同様にして、非水電解液二次電池X1(比較電池)を作製した。

【0032】(比較例2) 非水電解液に対してビフェニル2重量%を単独添加したこと以外は実施例1と同様にして、非水電解液二次電池X2(比較電池)を作製した。

【0033】(比較例3) 非水電解液に対してビフェニル3重量%を単独添加したこと以外は実施例1と同様にして、非水電解液二次電池X3(比較電池)を作製した。

【0034】〈過充電試験〉室温(25°C)にて、1C/4.2V・CCCV充電を3時間行った後、1Cの定電流で放電終止電圧2.75Vまで放電を行った。次いで、室温(25°C)にて、1C/5V・CCCV充電、2C/5V・CCCV充電、1C/12V・CCCV充電又は2C/12V・CCCV充電を、それぞれ約5時間行い、電池の過充電特性を下記の基準で評価した。各過充電試験を、各電池3個について行った。

【0035】

○: 正常な電池

×: 発煙、発火又は破損が認められた異常な電池

【0036】結果を表1に示す。表1中、例えば、○○○とあるのは、供試電池3個が全て正常な電池であったことを示し、○×とあるのは、供試電池3個のうち、1個が正常な電池で、2個が異常な電池であったことを示す。

【0037】

【表1】

電池	添加剤の種類及び添加量(重量%)	1C(5V)	2C(5V)	1C(12V)	2C(12V)
A1	D (0.5) + S (0.5)	○○○	○××	○○○	○××
A2	D (0.5) + S (1.0)	○○○	○○○	○○○	○○○
A3	D (1.0) + S (0.5)	○○○	○○○	○○○	○○○
A4	D (1.0) + S (1.0)	○○○	○○○	○○○	○○○
A5	D (1.0) + S (2.0)	○○○	○○○	○○○	○○○
A6	D (1.5) + S (1.0)	○○○	○○○	○○○	○○○
A7	D (1.5) + S (1.5)	○○○	○○○	○○○	○○○
A8	D (1.5) + S (2.0)	○○○	○○○	○○○	○○○
X1	D (1.0)	○○○	○××	○××	○××
X2	D (2.0)	○○○	○○○	○○○	○○○
X3	D (3.0)	○○○	○○○	○○○	○○○

D: ビフェニル

S: シクロヘキシルベンゼン

【0038】表1より、本発明電池は、比較電池に比べて、勝るとも劣らない過充電特性を発現することが分かる。また、同表に示すように、ビフェニル及び/又はシクロヘキシルベンゼンの添加量が1重量%未満の本発明電池A1～A3は、本発明電池A4～A8に比べて、急速充電(2C/5V・CCCV充電及び2C/12V・CCCV充電)における過充電特性が良くない。この事

実から、ビフェニル及びシクロヘキシルベンゼンの添加量は、それぞれ1.0～1.5重量%及び1.0～2.0重量%が好ましいことが分かる。

【0039】〈膨れ試験〉室温(25°C)にて、1C/4.2V・CCCV充電を3時間行なって満充電し、満充電後t1の電池の厚さ(mm)を求めた。次いで、満充電後の電池を、80°Cに保持した恒温槽の中に放置

して、放置後24時間経過後t2の電池の厚さ(mm)及び放置後48時間経過後t3の電池の厚さ(mm)を求めた。次いで、恒温槽から電池を取り出し、室温(25°C)で放置して、放置後3時間経過後t4の電池の厚さ(mm)を求めた。結果を図2～図5に示す。図2は、添加剤の添加量がいずれも1.0重量%である本発明電池A1と比較電池X1の膨れ試験の結果を示したグラフであり、図3は、添加剤の添加量がいずれも2.0重量%である本発明電池A4と比較電池X2の膨れ試験の結果を示したグラフであり、図4は、添加剤の添加量がいずれも3.0重量%である本発明電池A5、A7と比較電池X3の膨れ試験の結果を示したグラフであり、また図5は、本発明電池A2、A3、A6、A8の膨れ試験の結果を示したグラフである。図5には、比較のために、比較電池X1、X2、X3の膨れ試験の結果も、それぞれ図2、図3及び図4より転記して示してある。

【0040】図2に示すように、本発明電池A1は、比較電池X1に比べて、電池の膨れが小さい。また、図3に示すように、本発明電池A4は、比較電池X2に比べて、電池の膨れが小さい。さらに、図4に示すように、本発明電池A5、A7は、比較電池X3に比べて、電池の膨れが小さい。さらにまた、図5より、ビフェニルを1.5重量%単独添加した場合のグラフはX1とX2の間に、ビフェニルを2.5重量%単独添加した場合のグラフはX2とX3の間に、さらにビフェニルを3.5重量%単独添加した場合のグラフはX3より上になることが容易に推定されるので、本発明電池A2、A3は、ビフェニルを1.5重量%単独添加した場合に比べて、電池の膨れが小さく、本発明電池A6は、ビフェニルを2.5重量%単独添加した場合に比べて、電池の膨れが小さく、本発明電池A8は、ビフェニルを3.5重量%単独添加した場合に比べて、電池の膨れが小さいことが理解される。これらの事実から、過充電特性を改善するための添加剤として、ビフェニルとシクロヘキシルベンゼンとの両者を併用することにより、これらの総量と同量のビフェニルを単独使用した場合に比べて、高温で放

置した場合の電池の膨れが小さい非水電解液二次電池が得られることが分かる。

【0041】上記の実施例では、本発明を角型電池に適用する場合について説明したが、本発明は、電池の形状に制限は無く、種々の形状の非水電解液二次電池に適用可能である。

【0042】

【発明の効果】過充電特性が良く、しかも高温で放置した場合の膨れが小さい信頼性の高い非水電解液二次電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で作製した非水電解液二次電池の断面図である。

【図2】本発明電池及び比較電池についての膨れ試験の結果を示したグラフである。

【図3】本発明電池及び比較電池についての膨れ試験の結果を示したグラフである。

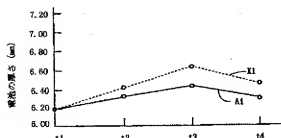
【図4】本発明電池及び比較電池についての膨れ試験の結果を示したグラフである。

【図5】本発明電池及び比較電池についての膨れ試験の結果を示したグラフである。

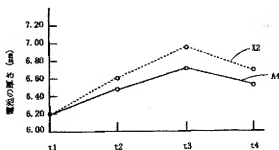
【符号の説明】

- A1 非水電解液二次電池
- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 電池缶(負極缶)
- 4a 注液口
- 4b 負極端子
- 5 電池蓋
- 6 安全弁
- 7 正極端子
- 8 正極リード
- 9 絶縁バックギング
- 10 満充電極体

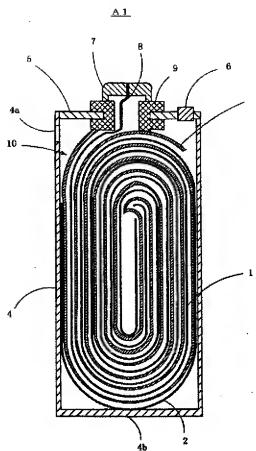
【図2】



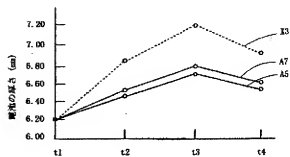
【図3】



【図1】



【図4】



【図5】

